



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 43 697 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 29/80
C 07 C 29/10
C 07 C 31/20

②① Aktenzeichen: 198 43 697.1
②② Anmeldetag: 23. 9. 1998
④③ Offenlegungstag: 30. 3. 2000

DE 198 43 697 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

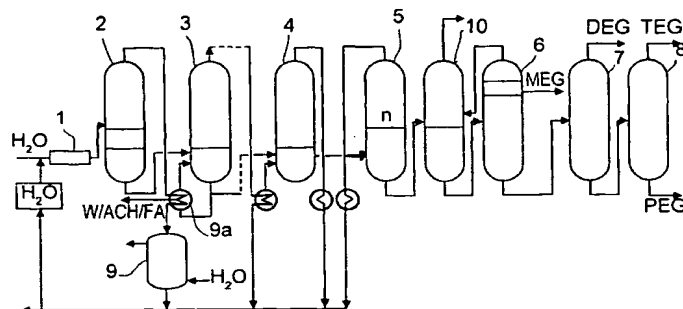
⑦④ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 81679
München

⑦② Erfinder:
Adrian, Till, Dr., 67240 Bobenheim-Roxheim, DE;
Beßling, Bernd, 67269 Grünstadt, DE; Hasse, Hans,
Dr., 67661 Kaiserslautern, DE; Vansant, Frans, Dr.,
Kalmthout, BE; Theis, Gerhard, Dr., 67133 Maxdorf,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von hochreinem Monoethylenglykol

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur destillativen Gewinnung von hochreinem Monoethylenglykol aus dem Hydrolyseprodukt von Ethylenoxid durch Druckentwässerung, bevorzugt in einer Kaskade, Vakuumentwässerung und anschließender Reindestillation, vorgeschlagen, wobei bei der Vakuumentwässerung ein wässriger Strom abgezogen wird, der Monoethylenglykol in einer Konzentration unterhalb von 1 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 0,1 Gew.-%, Mittelsieder und Leichtsieder enthält und der, gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung, ausgeschleust wird.



DE 198 43 697 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Monoethylenglykol.

Monoethylenglykol wird großtechnisch durch Hydrolyse von Ethylenoxid, Entwässerung und Reindestillation hergestellt. Zur Verbesserung der Selektivität der Ethylenoxid-(im folgenden abgekürzt als EO bezeichnet)-Hydrolyse wird der Hydrolysereaktor mit einem großen Wasserüberschuß (Gewichtsverhältnis Wasser : EO = 4 : 1 bis 15 : 1) betrieben. Dadurch kann der Anteil an höheren Glykolen, insbesondere an Diethylenglykol, Triethylenglykol usw. zurückgedrängt werden. Der Hydrolysereaktor wird üblicherweise bei Temperaturen von 120°C bis 250°C und Drücken von 30–40 bar betrieben. Das Hydrolyseprodukt wird zunächst entwässert, auf einen Restwassergehalt von 100–200 ppm und anschließend in die verschiedenen Glykole in reiner Form aufgetrennt.

Die Entwässerung erfolgt in der Regel in einer Kaskade von druckgestaffelten Kolonnen, mit abnehmendem Druck. Aus Gründen der Wärmeintegration wird in der Regel nur der Sumpfverdampfer der ersten Druckkolonne mit Fremddampf beheizt, alle weiteren Druckkolonnen dagegen mit den Brüden der jeweils voranstehenden Kolonne. Der Zulauf wird jeweils im Sumpf der Kolonnen unterhalb des ersten Bodens aufgegeben, da zur Trennung von Wasser und Glykolen kein Abtriebsteil notwendig ist. Je nach Wassergehalt des Hydrolysereaktorausstrags und des Druck/Temperaturniveaus des im Sumpfverdampfer der ersten Kolonne eingesetzten Fremddampfs besteht die Druckentwässerungskaskade aus 2 bis 7 Kolonnen. An die Druckentwässerung schließt sich eine Vakuumentwässerung an, die in der Regel in einer Kolonne mit Abtriebsteil erfolgt. Das bei der Entwässerung anfallende Wasser wird vor den Hydrolysereaktor zurückgeführt. Die entwässerte, Glykalmischung wird in mehreren Kolonnen in die Reinstoffe zerlegt. Die Produkte Monoethylenglykol, Di- und Triethylenglykol werden jeweils als Kopfprodukt abgezogen, alle weiteren höheren Glykole fallen in Form eines Gemischs unter der Bezeichnung Polyethylenglykole als Sumpfprodukt der letzten Kolonne an.

Herkömmliche Glykolanlagen besitzen neben den Produktströmen üblicherweise nur einen einzigen weiteren Auslaß, den sogenannten Acetaldehydpurge am Sumpfverdampfer der zweiten Druckentwässerungskolonne. Dort wird der unkondensierte Anteil der zur Beheizung eingesetzten Brüden der ersten Kolonne, ausgeschleust. Somit können Nebenkomponten, die entweder mit dem Wasser/EO-Strom in die Glykolanlage eingetragen werden oder infolge von Nebenreaktionen in der Glykolanlage gebildet werden, nur über den Acetaldehydpurge oder über die Produktströme aus der Anlage ausgeschleust werden. Letzteres beeinträchtigt die Produktqualität und ist somit unerwünscht.

Bislang wurden Glykolanlagen nur bezüglich ihrer Hauptaufgaben optimiert, insbesondere bezüglich der Energie- und Investitionskostenreduzierung bei der Entwässerung und Reindestillation. In jüngster Zeit werden zunehmend höhere Anforderungen -an die Produktqualität von Glykol gestellt, insbesondere bezüglich des Gehalts an Nebenkomponten. Es gibt zwei Glykol-Produktqualitäten: Technical Grade (Antifreeze Grade) mit geringeren Anforderungen an die Reinheit, für den Einsatz als Kühlmittel und Fiber Grade, mit strengen Anforderungen, zum Einsatz u. a. in der Kunstfaserproduktion. Die Spezifikationen für Fiber Grade betragen kundenabhängig für freie Aldehyde, berechnet als Acetaldehyd nach der spektrophotometrischen Bestimmungsmethode als blauer MBTH-Komplex 7 bis 20 ppm und Mindest-UV-Transmission bei 220 nm 76%–80% und bei 275 nm 90%–95%. Zum Meßwert für die freien Aldehyde tragen insbesondere Formaldehyd, Acetaldehyd und Glykolaldehyd bei. Die UV-aktiven Substanzen, sogenannte UV-Spoiler, sind weitgehend unbekannt und schon in Konzentrationen von weniger als 1 ppm spezifikationschädlich. Beispiele sind Acrolein und Crotonaldehyd.

Die JP-A-60,089,439 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Glykol durch Vakuumdestillation unter Zufuhr von Inertgas. Mit dem Stickstoffstrom wird ein Teil der Nebenkomponten ausgestrippt und ein hochreines Glykol, das für die Faserherstellung geeignet ist, erhalten. Das Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß zur effektiven Ausschleusung von Nebenkomponten große Mengen an Stickstoff benötigt werden. Dies führt zu unerwünschten Produktverlusten im Abgas und zu einer unzulässig starken fluiddynamischen Belastung der Destillationskolonne.

Die DE-A-19 42 094 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Glykolen durch Wasserdampfdestillation in einer Abtriebskolonne, wobei durch den Wasserdampf die Flüchtigkeit der Verunreinigungen gegenüber Glykol erhöht wird.

Die CA-C-1330350 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von Glykol durch Zusatz von Bisulfitionen und anschließender Behandlung mit Anionenaustauscherharzen.

Weiterhin sind Reinigungsverfahren für Glykol bekannt, wobei die Bildung von Nebenkomponten durch besondere Maßnahmen im Bereich der Apparatekonstruktion und der dabei verwendeten Werkstoffe reduziert werden soll. Die DE-A-196 02 116 beschreibt ein Reinigungsverfahren für Glykol in einer Apparatur, deren Oberfläche mit reduzierenden Phosphorverbindungen behandelt ist.

Die oben erwähnten Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß Zusatzstoffe oder zusätzliche apparative Maßnahmen für die Gewinnung von hochreinem Monoethylenglykol notwendig sind.

Es ist Aufgabe der Erfindung, ein einfaches destillatives Verfahren zur Gewinnung von hochreinem Monoethylenglykol zur Verfügung zu stellen, ohne die Verwendung von Zusatzstoffen oder von speziellen Werkstoffen. Die Ausschleusung der spezifikationschädlichen Nebenkomponten soll in überwiegend wäßrigen Abfallströmen, mit Glykolgehalten von maximal 1 Gew.-% erfolgen, wobei die Nebenkomponten in den Abfallströmen um den Faktor 10–100 aufkonzentriert werden sollen, da ansonsten zuviel Abwasser anfällt.

Die Lösung geht aus von einem Verfahren zur destillativen Gewinnung von hochreinem Monoethylenglykol aus dem Hydrolyseprodukt von Ethylenoxid durch Druckentwässerung, bevorzugt in einer Kaskade, Vakuumentwässerung und anschließender Reindestillation. Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß bei der Vakuumentwässerung ein wässriger Strom abgezogen wird, der Monoethylenglykol in einer Konzentration unterhalb von 1 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 0,1 Gew.-%, Mittelsieder und Leichtsieder enthält und der, ggf. nach weiterer Aufarbeitung, ausgeschleust wird.

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, wonach zusätzlich zur obengenannten Lösung, die Druckentwässerung in einer Entwässerungskolonne mit Abtriebsteil mit mindestens einer Trennstufe, bevorzugt 2–10 Trennstufen, besonders bevorzugt mit 3–6 Stufen, stattfindet und wonach ein Teil des Kopfstroms der Entwässerungskolonne(n) mit Abtriebsteil ausgeschleust wird.

Es wurde gefunden, daß die spezifikations-schädlichen Nebenkomponenten an bestimmten Stellen im Verfahren besonders effektiv ausgeschleust werden können. Das Erkennen dieser Stellen im Verfahren ist nicht trivial, da das Verhalten der Nebenkomponenten aufgrund der komplexen Phasengleichgewichte bislang nicht ausreichend gut beurteilt werden konnte. Daher wurde in herkömmlichen großtechnischen Verfahren nur ein sehr grober Auslaß für extrem leichtsiedende Nebenkomponenten geschaffen, der sogenannte Acetaldehydpurge am Sumpfverdampfer der zweiten Druckentwässerungskolonne. Dieser Auslaß ist nicht optimiert, da das Verhalten der Nebenkomponenten weitgehend unbekannt war bzw. bei der Verfahrensgestaltung nicht berücksichtigt wurde.

Die Komponenten werden bezüglich ihrer Siedelage vorliegend in drei Klassen eingeteilt:

1. Leichtsieden mit einer Flüchtigkeit größer der von Wasser (insbesondere Acetaldehyd, Formaldehyd in reinem Wasser, Acrolein), 2. Mittelsieder, mit einer Flüchtigkeit zwischen der von Wasser und Monoethylenglykol (insbesondere Formaldehyd in glykolhaltigen wässrigen Lösungen, Formaldehyd in wasserfreiem Glykol, Glykolaldehyd, Crotonaldehyd) und 3. Schwersieder, mit einer geringeren Flüchtigkeit als Monoethylenglykol (insbesondere höhermolekulare Aldehyde, UV-Spoiler).

Erfindungsgemäß wird die Vakuumentwässerung so gefahren, daß ein wässriger Strom abgezogen wird, der weniger als 1 Gew.-% Glykol, Mittelsieder und Leichtsieder enthält, und der, ggf. nach weiterer Aufarbeitung, ausgeschleust wird.

Die Vakuumentwässerung kann in einer Vakuumentwässerungskolonne stattfinden, wobei dann ein wässriger Strom, der Mittelsieder und Leichtsieder enthält, als Seitenstrom abgezogen wird. Der Vakuumentwässerungskolonne wird ein Strom mit 1–99 Gew.-%, bevorzugt 50–90 Gew.-% Glykol und 1–99 Gew.-%, bevorzugt 50–10 Gew.-% Wasser zugeführt, der spezifikations-schädliche Nebenkomponenten im Bereich von 1 ppm bis 5%, bevorzugt im Bereich von 1 ppm bis 1%, besonders bevorzugt im Bereich von 1 ppm bis 1000 ppm, enthält. Die Vakuumentwässerungskolonne wird dann in der Weise gefahren, daß ein Kopfprodukt überwiegend aus Wasser, mit einem Glykolgehalt von unterhalb 5 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 1 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 1000 ppm und ein Sumpfprodukt aus überwiegend Glykol, mit einem Wassergehalt von unter 5 Gew.-%, bevorzugt unter 1 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1000 ppm, abgezogen wird. Der Vakuumentwässerungskolonne wird ein Seitenstrom entnommen, der weitgehend frei von Glykol ist, d. h. mit einem Glykolgehalt von unter 5 Gew.-%, bevorzugt unter 1 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1000 ppm, der an spezifikations-schädlichen Nebenkomponenten, insbesondere Mittelsiedern sowie auch Leichtsiedern, angereichert ist. Die Entwässerungskolonne wird bei einer Sumpftemperatur von höchstens 220°C, bevorzugt 120°C bis 200°C, besonders bevorzugt von 160°C bis 180°C, betrieben.

Der Zulauf zur Vakuumentwässerungskolonne ist in der Regel der Sumpfaustrag der Druckentwässerungskolonne bzw. der letzten Kolonne der Druckentwässerungskaskade. In Einzelfällen ist es jedoch auch möglich, direkt den Austrag eines EO-Hydrolysereaktors der Vakuumentwässerungskolonne zuzuführen. Das Sumpfprodukt der Vakuumentwässerungskolonne ist weitgehend wasserfrei und wird der Glykolreindestillation zugeführt. Das Kopfprodukt, weitgehend glykolfreies Wasser, wird ganz oder teilweise im Prozeß weiterverwendet, insbesondere dem Hydrolysereaktor zugeführt. Der Seitenstrom kann ins Abwasser gegeben oder weiter aufgearbeitet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind zwei Vakuumentwässerungskolonnen hintereinander geschaltet. Der zu reinigende glykolhaltige Strom wird der ersten Vakuumentwässerungskolonne zugeführt. Das Sumpfprodukt der ersten Vakuumentwässerungskolonne wird einer zweiten Vakuumentwässerungskolonne, bevorzugt in deren mittleren Teil, zugeführt. Typische Glykolkonzentrationen im Sumpfprodukt der ersten Vakuumentwässerungskolonne sind 70–99,5 Gew.-%, bevorzugt 85–99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 95–99 Gew.-%. Am Kopf der zweiten Vakuumentwässerungskolonne wird ein wässriger, weitgehend glykolfreier Strom abgezogen, mit einem Glykolgehalt unter 5 Gew.-%, bevorzugt unter 1 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1000 ppm, in dem Mittelsieder sowie auch Leichtsieder angereichert sind. Das Sumpfprodukt der zweiten Vakuumentwässerungskolonne ist weitgehend wasserfreies Glykol; es wird der Glykolreindestillation zugeführt. Die Sumpftemperaturen in der (den) Vakuumentwässerungskolonne(n) sollen in der Regel 220°C nicht überschreiten, bevorzugt werden 120°C bis 200°C, besonders bevorzugt 160°C bis 180°C.

In besonders vorteilhafter Weise wird der einzigen bzw. der letzten Vakuumentwässerungskolonne in deren mittleren Teil ein Kopfstrom aus der Monoethylenglykol-Reindestillation zugeführt. Durch diese Maßnahme können auch Nebenkomponenten, die infolge von Nebenreaktionen in der Monoethylenglykol-Reindestillation entstehen, ausgeschleust werden. Der Kopfstrom ist vorteilhaft gering, insbesondere 1 bis 10%, bezogen auf den Rein-Monoethylenglykol-Strom. Um den zurückzuführenden Kopfstrom möglichst klein zu halten, müssen die Nebenkomponenten im Kopfstrom aufkonzentriert werden: dazu sind zusätzliche Trennstufen zwischen der Entnahmestelle des Rein-Monoethylenglykols (Seitenabzug) und des zurückzuführenden Stroms notwendig, d. h. in der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne müssen zwischen Kopfabzug und Monoethylenglykolseitenabzug einige Trennstufen realisiert werden, bevorzugt 1 bis 10, besonders bevorzugt 3 bis 6 Trennstufen. Ein vorteilhafter Nebeneffekt der Aufkonzentrierung und Rückführung der Nebenkomponenten ist, daß auch das im Kolonnenfeed zur Monoethylenglykol-Reindestillation in geringen Mengen enthaltene Wasser in die Vakuumentwässerung zurückgeführt wird. Man erhält auf diese Weise ein extrem wasserarmes Monoethylenglykol.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante werden zusätzlich zur Ausschleusung in der Vakuumentwässerung die Ausschleusung von Nebenkomponenten, insbesondere von Leichtsiedern, in der Druckentwässerungsstufe verbessert. Dazu wird die Druckentwässerungskolonne oder mindestens die erste Druckentwässerungskolonne der Kaskade mit einem Abtriebsteil mit mindestens einer Trennstufe, bevorzugt 2 bis 10 Trennstufen, besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Stufen ausgestattet, wobei ein Teil des Kopfstroms der Entwässerungskolonne(n) mit Abtriebsteil ausgeschleust wird.

Herkömmliche großtechnische Verfahren haben den sogenannten Acetaldehydpurge am Sumpfverdampfer der zweiten Druckentwässerungskolonne: hier werden die Brüden der ersten Druckentwässerungskolonne weitgehend kondensiert, der nicht kondensierte Anteil, etwa 1–5 Gew.-% der gesamten Brüden wird ausgeschleust. Die Restbrüden werden

ggf. in einem weiteren Wärmeübertrager nachkondensiert, wobei die Kondensationswärme an einer geeigneten Stelle im Gesamtprozeß genutzt werden kann. Nach dieser herkömmlichen Lösung können jedoch nur NebenkompONENTEN, die in der ersten Druckentwässerungskolonne als Bestandteil der Brüden abgeführt werden, über den Acetaldehydpurge ausgeschleust werden. Dies ist insbesondere im Fall von Formaldehyd unzureichend, da die Flüchtigkeit von Formaldehyd in wässrigen Glykollösungen mit Zunahme des Glykolgehalts abnimmt, insbesondere infolge von chemischen Reaktionen des Formaldehyds mit Wasser und Glykolen. Um somit Formaldehyd aus dem glykolhaltigen Sumpfpfprodukt der Druckentwässerungskolonne abzutrennen, ist ein Abtriebsteil in der Druckentwässerungskolonne bzw. mindestens in der ersten Druckentwässerungskolonne einer Kaskade mit mindestens einer Stufe, bevorzugt 2 bis 10 Stufen, besonders bevorzugt 3 bis 6 Stufen, notwendig. Erst wenn der Formaldehyd in die rein wässrigen Brüden der ersten Kolonne abgetrennt worden ist, kann er zusammen mit Acetaldehyd über den Acetaldehydpurge ausgeschleust werden. Dabei gelingt die Abtrennung des Formaldehyds im Abtriebsteil umso besser, je höher die Temperatur und entsprechend der Druck in der Druckentwässerungskolonne bzw. in der ersten Druckentwässerungskolonne der Kaskade ist und je mehr Wasser im Reaktorausstrag vorhanden ist. Zwei der zusätzlichen Böden im Abtriebsteil können eingespart werden, wenn der Sumpfpfverdampfer konstruktiv mit "getrenntem Sumpf" entsprechend der DE-C-33 38 488 ausgeführt ist.

Die Menge der ausgeschleusten NebenkompONENTEN, insbesondere Acetaldehyd und Formaldehyd, hängt davon ab, wieviel Abwasser ausgeschleust wird. Dabei kann aber die Menge des im Sumpfpfverdampfer der zweiten Entwässerungskolonne nicht kondensierten Brüderas aus Gründen des Energieverbundes und aus regelungstechnischen Randbedingungen nicht beliebig gesteigert werden. Es wurde eine besonders bevorzugt Verfahrensvariante gefunden, wonach eine weitere Abtrennung von NebenkompONENTEN aus dem kondensierten Brüden durch Dampfstrippung möglich ist. Der mit NebenkompONENTEN beladene Strippdampf kann anschließend an einer geeigneten Stelle im Prozeß energetisch genutzt werden. Zur Wasserdampfstrippung wird daher keine zusätzliche Energie benötigt, sondern lediglich ein zusätzlicher Apparat. Die Ausschleusung von NebenkompONENTEN ist besonders wirkungsvoll, wenn der Ablauf des Strippers als Rücklauf auf die erste Entwässerungskolonne gegeben wird, da durch diese Rückführung der Aldehydgehalt am Kopf der ersten Druckentwässerungskolonne und im Stripper steigt und damit auch die Ausschleusrate zunimmt.

In vorteilhafter Weise beträgt die Temperatur unterhalb der Zulaufstelle zur Druckentwässerungskolonne über 80°C, bevorzugt zwischen 100°C und 250°C, besonders bevorzugt zwischen 115°C und 230°C, liegt und der Druck im Abtriebsteil mindestens 1 bar, bevorzugt bei 2 bis 30 bar.

Vorteilhaft wird der Kopfstrom der Druckentwässerungskolonne(n) mit Abtriebsteil in einen Teilkondensator und/oder einen Stripper, insbesondere einen Wasserdampfstripper, eingeleitet und der (die) an der NebenkompONENTEN angereicherte(n) gasförmige Strom (Ströme) ausgeschleust.

In geeigneter Weise werden der Teilkondensator und/oder der Stripper bei Temperaturen über 90°C, bevorzugt zwischen 120 und 250°C, betrieben.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Es zeigen im einzelnen:

Fig. 1 ein Schema für ein großtechnisches Verfahren zur Glykologewinnung nach dem Stand der Technik,

Fig. 2 ein Schema eines besonders bevorzugten Verfahrens zur Glykologewinnung gemäß der Erfindung,

Fig. 3 ein Ausführungsbeispiel für ein erfindungsgemäßes Verfahren mit einem Auslaß für NebenkompONENTEN als Kopfstrom einer Vakuumentwässerungskolonne und

Fig. 4 ein Ausführungsbeispiel für ein erfindungsgemäßes Verfahren mit einer Druckentwässerungskolonne mit Abtriebsteil und einem Auslaß für NebenkompONENTEN als Kopfstrom sowie anschließender Konzentrierung in einem Teilkondensator und einem Stripper.

Fig. 1 zeigt ein Schema für die großtechnische Gewinnung von Glykol nach dem Stand der Technik. Ein Wasser/Ethylenoxid-Gemisch mit einem Gewichtsverhältnis Wasser : Ethylenoxid von 4 : 1 bis 15 : 1 wird dem Hydrolysereaktor 1 zugeführt und anschließend einer Druckentwässerung, die vorliegend als Kaskade mit drei druckgestaffelten Kolonnen 2, 3 und 4 dargestellt ist. Der Zulauf der Kolonnen 2, 3 und 4 liegt jeweils im Sumpf. Der Brüdenstrom der ersten Druckentwässerungskolonne 2 wird im Sumpfpfverdampfer der zweiten Druckentwässerungskolonne 3 kondensiert und der nicht kondensierte Anteil als sogenannter Acetaldehydpurge (W/ACH, d. h. Wasser/Acetaldehyd) ausgeschleust. Die kondensierten Brüden der Druckentwässerungskolonnen 2, 3 und 4 werden vor den Hydrolysereaktor 1 zurückgeführt. Der Sumpfstrom der letzten Druckentwässerungskolonne 4 wird einer Vakuumentwässerungskolonne 5 in deren mittleren Teil aufgegeben. Der überwiegend wasserhaltige Brüden aus der Vakuumentwässerungskolonne 5 wird ebenfalls kondensiert und vor den Hydrolysereaktor 1 zurückgeführt. Der Sumpfaustrag der Vakuumentwässerungskolonne 5 wird einer Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne 6 zugeführt, aus der als Kopfprodukt Monoethylenglykol, sowie NebenkompONENTEN, insbesondere Formaldehyd, Glykolaldehyd und UV-Spoiler, abgezogen werden. Der Sumpfaustrag der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne 6 wird einer Diethylenglykol-Reindestillationskolonne 7 zugeführt, aus der als Kopfprodukt reines Diethylenglykol abgezogen und deren Sumpfaustrag einer weiteren Kolonne, der Triethylenglykol-Reindestillationskolonne 8 zugeführt wird. Das Kopfprodukt der Triethylenglykol-Reindestillationskolonne ist reines Triethylenglykol und der Sumpfaustrag der Kolonne 8 enthält eine Mischung höherer Glykole, die als "Polyethylenglykol" bezeichnet wird.

Fig. 2 zeigt demgegenüber ein großtechnisches Verfahren zur Gewinnung von hochreinem Monoethylenglykol nach der Erfindung: Gegenüber dem Verfahrensschema in **Fig. 1** ist der Zulauf zur ersten Druckentwässerungskolonne 2 höher gelegt, und zwar weist diese Druckentwässerungskolonne 2 einen Abtriebsteil mit 2 bis 6 Böden auf.

Ein weiterer Unterschied zum Verfahren nach **Fig. 1** besteht darin, daß der Brüden der ersten Druckentwässerungskolonne 2 nach Teilkondensation im Sumpfpfverdampfer der Druckentwässerungskolonne 3 in einem Stripper 9 mit Wasserdampf von NebenkompONENTEN freigestrippt wird. Aus dem Stripper wird ein NebenkompONENTEN enthaltender gasförmiger Strom (W/ACH/FA, d. h. Wasser/Acetaldehyd/Formaldehyd) ausgeschleust.

Ein weiterer Unterschied zum Verfahrensschema nach **Fig. 1** besteht darin, daß am Kopfteil der letzten Vakuumentwässerungskolonne 10 ein Auslaß für einen mit NebenkompONENTEN beladenen wässrigen Brüdenstrom geschaffen wird. Weiterhin wird das Hauptprodukt aus der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne 6 nunmehr als Seitenstrom ab-

gezogen und ein Kopfstrom aus der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne 6 in den mittleren Teil der letzten Vakuummentwässerungskolonne 10 zurückgeführt.

Fig. 3 zeigt ein Beispiel für einen erfindungsgemäß geschaffenen Auslaß am Kopf der letzten Vakuummentwässerungskolonne 10. Der Vakuummentwässerungskolonne 10 wird auf den 10. Boden ein Strom 11 zugeführt und über die Vakuummentwässerungskolonne 10, die mit 20 Glockenböden ausgestattet ist, in einen Kopfstrom 12 und einen Sumpfstrom 13 aufgetrennt. Der Sumpfstrom 13 wird auf den 12. Boden einer Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne 6 mit 45 Glockenböden aufgegeben; über einen Seitenabzug wird vom 35. Boden ein hochreiner Glykolstrom 16 abgezogen. Der Kopfstrom 14 der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne 6 wird auf den 10. Boden der letzten Vakuummentwässerungskolonne 10 zurückgeführt. Der Sumpfstrom 15 der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne 6 wird den weiteren Reindestillationskolonnen zugeführt. Die Zusammensetzung der Ströme 11–16 ist in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt. Daraus ist insbesondere zu erkennen, daß die Konzentration an Nebenkompontenten, insbesondere Acetaldehyd, Formaldehyd und Glykolaldehyd aus dem Zulauf 11 zur letzten Vakuummentwässerungskolonne 10 zum Seitenabzug 16 der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne 6 deutlich abnimmt und gleichzeitig die entsprechende UV-Transmission bei 220 nm sowie bei 275 nm zunimmt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Strom Nr.		11	12	13	14	15	16
		wäßriger glykolhaltiger Kolonnenfeed	aldehydhaltiges Abwasser	entwässerter Glykolstrom	Rückführung des aldehydhaltigen Glykols	Sumpfstrom Monoethylen-glykol-Reindestillation	Monoethylen-glykol-Seitenabzug
Gesamtstrom	kg/h	2.500	0,080	2,480	0,062	0,730	1,690
Temperatur	°C	120	70	160	144	175	145
		flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	flüssig
Wasser	Gew.-%	3,19	99,95	0,01	0,38	0,00	0,00
Monoethylen-glykol	Gew.-%	79,95	0,01	83,01	99,59	42,33	99,98
Diethylenglykol	Gew.-%	13,40	0,00	13,50	0,00	45,83	0,02
Triethylenglykol	Gew.-%	2,87	0,00	2,89	0,00	9,83	0,00
Tetraethylen-glykol	Gew.-%	0,59	0,00	0,59	0,00	2,01	0,00
Acetaldehyd	Gew.-%	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Formaldehyd	Gew.-%	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00
Glykolaldehyd	Gew.-%	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00
Acetaldehyd	Gewppm	5	157	0	10	0	0

Strom Nr.		11	12	13	14	15	16
Formaldehyd	Gewppm	7	144	5	89	0	3
Glykolaldehyd	Gewppm	6	78	10	262	3	4
Summe		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
UV-Transmission 220 nm	%	68,71	53,95	69,18	64,42	22,54	88,92
UV-Transmission 275 nm	%	96,61	83,56	94,84	93,76	80,54	98,86

Fig. 4 zeigt ein Beispiel für die erfindungsgemäße Ausgestaltung einer Druckentwässerungskolonne **2** mit Abtriebsteil sowie mit einem Stripper **9** zur Aufkonzentrierung der Nebenkomponenten vor deren Ausschleusung. Der Zulauf **21** des aufzutrennenden glykohlhaltigen Stroms liegt auf dem 5. Boden einer Druckentwässerungskolonne **2** mit 20 Glockenböden. Deren Kopfstrom **23** wird nach Teilkondensation als Strom **26** auf einen Stripper **9** mit 10 Glockenböden gegeben und im Gegenstrom mit Wasserdampf **29** von Nebenkomponenten freigestrippt. Der Nebenkomponenten enthaltende gasförmige Strom **27** wird aus dem Stripper ausgeschleust. Ein Teilstrom des Sumpfaustrags des Strippers **9** bildet als

Teilstrom 24 den Rücklauf der Entwässerungskolonne 2. Die Zusammensetzung der Ströme 21–29 ist für ein Verfahren nach der Erfindung in Tabelle 2a aufgeführt. Zum Vergleich ist die Zusammensetzung der Ströme 21–29 für ein Verfahren nach dem Stand der Technik, d. h. mit Druckentwässerungskolonne ohne Abtriebsteil und ohne Stripper in Tabelle 2b aufgeführt.

Tabelle 2a

Strom Nr.	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	Hydrolyse- reaktoraus- trag	Produkt Kolonne 2	Brüden Ko- lonne 2	Rücklauf	Abgas Kondensator	Kondensat	Abgas Stripper	Recycle- wasser	Strip- dampf
Gesamtstrom	124,38	84,46	51,891	11,975	0,8	51,091	1,531	39,14	1,5
Temperatur	235	183	178	178	178	178	178	178	200
	flüssig	flüssig	gasförmig	flüssig	gasförmig	flüssig	gasförmig	flüssig	gasförmig
Wasser	77,58	67,00	99,97	99,98	99,76	99,97	99,80	99,98	100,00
Mono- ethylenglykol	18,30	26,96	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Diethylengly- kol	3,25	4,79	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Triethylen- glykol	0,71	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Tetra- ethylenglykol	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acet- aldehyd	0,00	0,00	0,01	0,00	0,14	0,00	0,11	0,00	0,00
Form- aldehyd	0,01	0	0,02	0,02	0,09	0,02	0,09	0,02	0,00
Acet-	26	24	64	10	1434	43	1071	10	0
	Gewppm								

Strom Nr.	21	22	23	24	25	26	27	28	29
aldehyd									
Form- aldehyd	94	100,00	231	192	935	219	934	192	0
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Wasser	96497,1	56588,2	51875,7	11972,6	798,1	51077,6	1527,9	39132,1	1500,0
Mono- ethylen-glykol	22765,3	22770,1	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0	0,0
Diethylen- glykol	4046,5	4047,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Triethylen- glykol	883,5	883,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tetra- ethylen-glykol	172,8	172,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Acet- aldehyd	3,2	0,0	3,3	0,1	1,6	2,2	1,6	0,4	0,0
Form- aldehyd	11,7	2,0	12,0	2,3	1,4	11,2	1,4	7,5	0,0

Tabelle 2b

Strom Nr.	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	Hydrolyse- reaktoraus- trag	Produkt Kolonne 2	Brüden Ko- lonne 2	Rücklauf	Abgas Kondensator	Kondensat	Abgas Stripper	Recycle- wasser	Stripp- dampf
Gesamtstrom	124,42	84,47	51,925	11,975	0,8	51,125		39,15	0
Temperatur	235	183	178	178	178	178	0	178	
	flüssig	flüssig	gasförmig	flüssig	gasförmig	flüssig		flüssig	
Wasser	77,58	67,00	99,98	99,98	99,78	99,98		99,98	
Mono- ethylenglykol	18,30	26,96	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	
Diethylengly- kol	3,25	4,79	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	
Triethylen- glykol	0,71	1,05	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	
Tetra- ethylenglykol	0,14	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	
Acet- aldehyd	0,00	0,00	0,01	0,00	0,15	0,00		0,00	
Form- aldehyd	0,01	0,01	0,02	0,02	0,07	0,02		0,02	
Acet-	26	3	67	45	1508	45	0	45	

Strom Nr.		21	22	23	24	25	26	27	28	29
aldehyd										
Form- aldehyd	Gewppm	94	55	173	165	701	165	0	165	
Summe		100,00	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00		100,00	
Wasser	g/h	96528,1	56594,9	51912,5	11972,5	798,2	51114,3		39141,8	
Mono- ethylenglykol	g/h	22772,6	22772,8	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	
Diethylen- glykol	g/h	4047,8	4047,8	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	
Triethylen- glykol	g/h	883,8	883,8	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	
Tetra- ethylenglykol	g/h	172,8	172,8	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	
Acet- aldehyd	g/h	3,2	0,3	3,5	0,5	1,2	2,3		1,7	
Form- aldehyd	g/h	11,7	4,6	9,0	2,0	0,6	8,4		6,5	

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Produktstrom **22** aus der ersten Druckentwässerungskolonne **2** mit weniger Verunreinigungen (0,0 g/h Acetaldehyd und 2,0 g/h Formaldehyd) gegenüber dem Stand der Technik (0,3 g/h Acetaldehyd und 4,6 g/h Formaldehyd) erhalten.

An Nebenkomponenten werden erfindungsgemäß 1,1 g/h Acetaldehyd und 0,7 g/h Formaldehyd in Strom **25** sowie 1,6 g/h Acetaldehyd und 1,4 g/l Formaldehyd in Strom **27** ausgeschleust gegenüber nur 1,2 g/l Acetaldehyd und 0,6 g/l Formaldehyd in Strom **25** nach dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

1. Verfahren zur destillativen Gewinnung von hochreinem Monoethylenglykol aus dem Hydrolyseprodukt von Ethylenoxid durch Druckentwässerung, bevorzugt in einer Kaskade, Vakuumentwässerung und anschließender Reindestillation, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei der Vakuumentwässerung ein wässriger Strom abgezogen wird, der Monoethylenglykol in einer Konzentration unterhalb von 1 Gew.-%, bevorzugt unterhalb von 0,1 Gew.-%, Mittelsieder und Leichtsieder enthält und der, gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung, ausgeschleust wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vakuumentwässerung in einer Vakuumentwässerungskolonne (5) stattfindet und daß der wässrige Strom als Seitenstrom aus der Vakuumentwässerungskolonne (5) abgezogen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Vakuumentwässerung in zwei Vakuumentwässerungskolonnen (5, 10) stattfindet und daß der wässrige Strom als Kopfstrom der zweiten Vakuumentwässerungskolonne (10) abgezogen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopfstrom der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne (6) in die letzte Vakuumentwässerungskolonne (10) zurückgeführt wird, bevorzugt deren mittleren Teil, und das hochreine Monoethylenglykol über einen Seitenabzug der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne (6) abgezogen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopfstrom der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne (6) 1 bis 10% des Monoethylenglykol-Seitenabzugstroms beträgt und/oder daß zwischen dem Kopf der Monoethylenglykol-Reindestillationskolonne (6) und dem Seitenabzug 1 bis 10, bevorzugt 3 bis 6 Trennstufen angeordnet sind.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sumpftemperatur in der (den) Vakuumentwässerungskolonne(n) (5, 10) 220°C nicht überschreitet, bevorzugt zwischen 120°C und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 160°C und 180°C, liegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckentwässerungskolonne (2) oder mindestens die erste Druckentwässerungskolonne (2) der Kaskade (2, 3, 4) einen Abtriebsteil mit mindestens einer Trennstufe, bevorzugt mit 2 bis 10 Trennstufen, besonders bevorzugt mit 3 bis 6 Stufen, aufweist und daß ein Teil des Kopfstroms der Druckentwässerungskolonne(n) mit Abtriebsteil ausgeschleust wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur unterhalb der Zulaufstelle zur Druckentwässerungskolonne (2) über 80°C, bevorzugt zwischen 100°C und 250°C, besonders bevorzugt zwischen 115°C und 230°C, liegt und daß der Druck im Abtriebsteil bei mindestens 1 bar, bevorzugt bei 2 bis 30 bar, liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopfstrom der Druckentwässerungskolonne(n) (2) mit Abtriebsteil in einen Teilkondensator (9a) und/oder einen Stripper (9), insbesondere einem Wasserdampfstripper, eingeleitet wird und daß der (die) an der Nebenkomponten angereicherte(n) gasförmige Strom (Ströme) ausgeschleust wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Teilkondensator (9a) und Stripper (9) bei Temperaturen über 90°C, bevorzugt zwischen 120°C und 250°C, betrieben werden.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

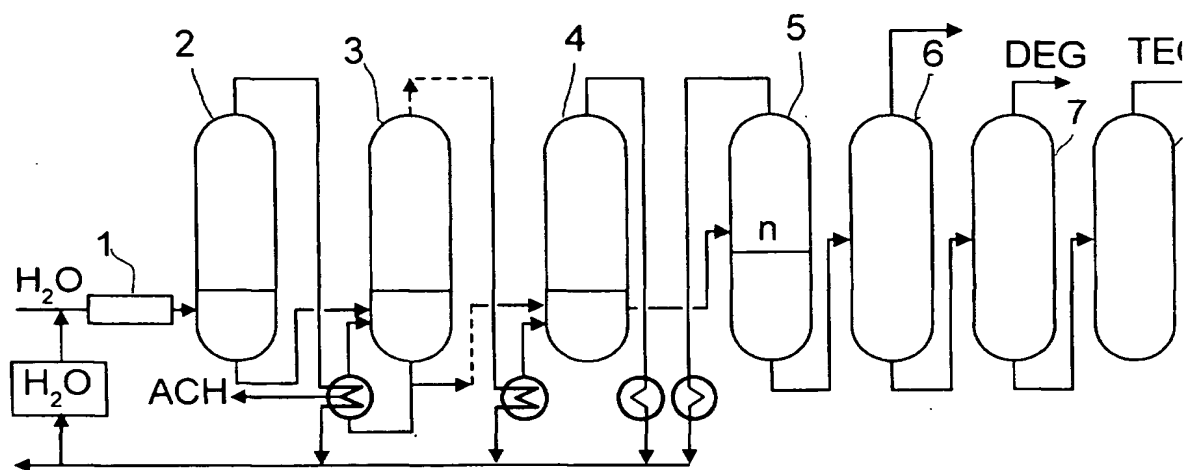


FIG.2

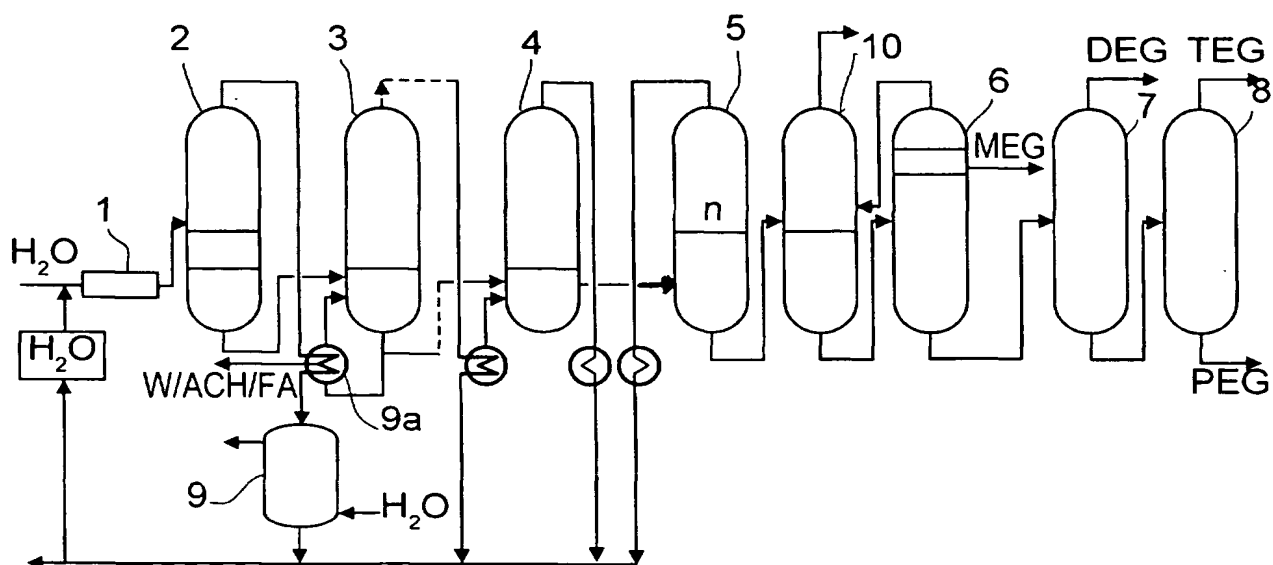


FIG.3

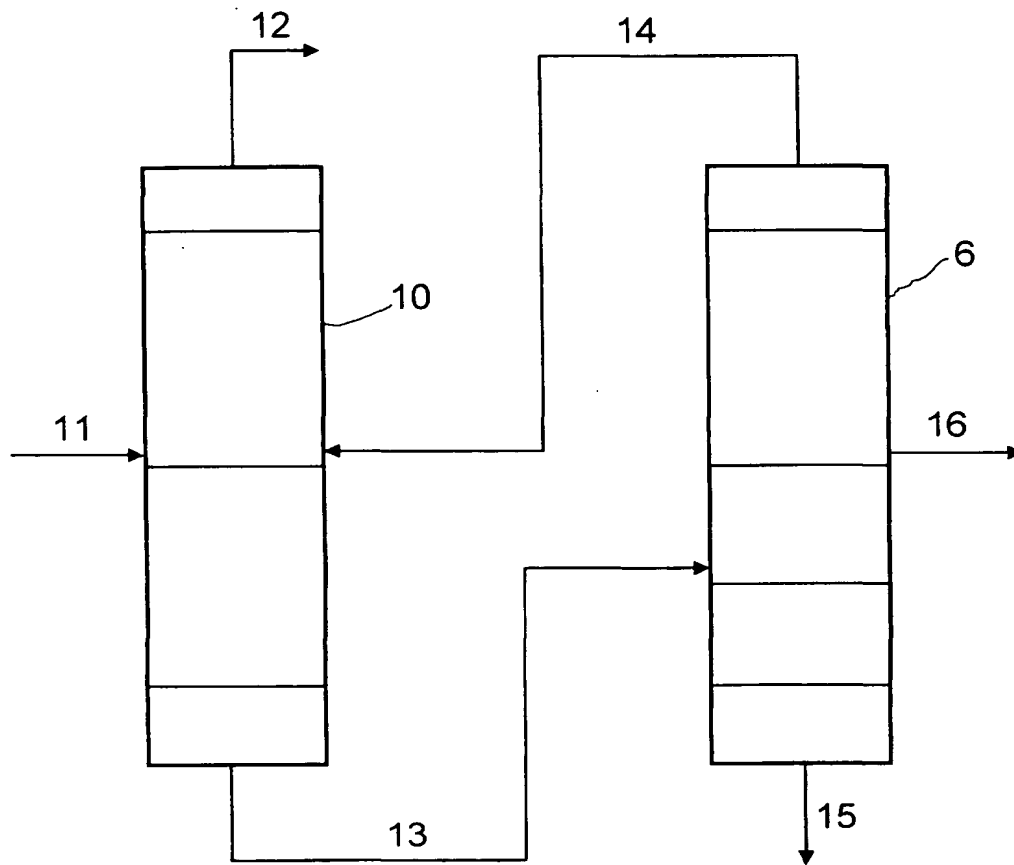


FIG.4

